

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06184686
PUBLICATION DATE : 05-07-94

APPLICATION DATE : 21-12-92
APPLICATION NUMBER : 04355482

APPLICANT : MITSUBISHI ALUM CO LTD;

INVENTOR : TOMA KEN;

INT.CL. : C22C 21/00 C22C 21/02 C22C 21/06

TITLE : ALUMINUM ALLOY BRAZING SHEET WITH HIGH STRENGTH AND HIGH
CORROSION RESISTANCE FOR HEAT EXCHANGER

ABSTRACT : PURPOSE: To perform superior brazing of a brazing sheet for heat exchanger consisting of high strength Al alloy and excellent in corrosion resistance.

CONSTITUTION: One side of a core material consisting essentially of, by weight, 0.5-1.5% Mn, 0.5-1.5% Si, 0.3-0.8% Cu, and the balance Al with inevitable impurities is clad with a sacrificial anode cladding material consisting of, by weight, 1-5% Mg and the balance Al with inevitable impurities, and further, the other side is clad with a brazing filler metal consisting of, by weight, 5-15% Si, 0.1-1% Cu, 0.5-8% Zn, and the balance Al with inevitable impurities, by which the high strength aluminum alloy brazing sheet for heat exchanger can be obtained. If necessary, selective components are added to the core material, the brazing filler metal, and the sacrificial anode cladding material. Thus, the extremely high strength brazing sheet can excellently be brazed, and also the corrosion resistance of the brazing sheet is extremely excellent.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184686

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/00	E			
	J			
21/02				
21/06				

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-355482	(71) 出願人	000176707 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月21日	(72) 発明者	板垣 武志 静岡県裾野市稲荷82-1
		(72) 発明者	当摩 建 静岡県三島市富士見台46-3
		(74) 代理人	弁理士 横井 幸喜

(54) 【発明の名称】 熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレージングシート

(57) 【要約】

【目的】 高強度Al合金からなる耐食性に優れた熱交換器用ブレージングシートを良好にろう付する。

【構成】 基本的に、重量%で、Mn: 0.5~1.5%, Si: 0.5~1.5%, Cu: 0.3~0.8%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなる芯材の片面に、重量%で、Mg: 1~5%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなる犠牲陽極皮材をクラッドし、他面に、重量%で、Si: 5~15%, Cu: 0.1~1%, Zn: 0.5~8%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなるろう材をクラッドした熱交換器用高強度アルミニウム合金ブレージングシート。芯材、ろう材、犠牲陽極皮材には所望により選択成分を添加する。

【効果】 非常に高強度のブレージングシートを良好にろう付することができ、ブレージングシートの耐食性も非常に優れている。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、Mn：0.5～1.5%、Si：0.5～1.5%、Cu：0.3～0.8%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなる芯材の片面に、重量%で、Mg：1～5%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなる犠牲陽極皮材をクラッドし、他の片面に、重量%で、Si：5～15%、Cu：0.1～1%、Zn：0.5～8%を含有し、残部がAlと不可避不純物とからなるろう材をクラッドしたことを特徴とする熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

10 ジングシート

【請求項2】 芯材の成分としてさらに、重量%で、Mg：0.05～3%、Zr：0.05～0.25%、Cr：0.05～0.25%、Ti：0.05～0.25%、V：0.05～0.25%の1種以上を含有する請求項1記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

20 ジングシート

【請求項3】 犠牲陽極皮材成分としてさらに、Mn：0.2～1.5%、Si：0.2～1.5%の1種または2種を含有する請求項1または2記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

20 ジングシート

【請求項4】 犠牲陽極皮材成分としてさらに、重量%で、In：0.005～0.05%、Sn：0.05～0.2%、Pb：0.005～0.2%、Ga：0.005～0.2%の1種以上を含有する請求項1～3のいずれかに記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

30 ジングシート

【請求項5】 ろう材成分としてさらに、重量%でMg：0.2～2%を含有する請求項1～4のいずれかに記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブ

30 ジングシート

【請求項6】 ろう材成分としてさらに、重量%で、Bi：0.01～0.2%、Be：0.0002～0.0015%の1種または2種を含有する請求項5記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

40 ジングシート

【請求項7】 ろう材成分としてさらに、重量%で、In：0.005～0.1%、Sn：0.05～0.2%、Pb：0.005～0.2%、Ga：0.005～0.2%の1種以上を含有する請求項1～6のいずれかに記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブ

40 ジングシート

【請求項8】 ろう材成分としてさらに、重量%で、Na：0.005～0.2%、K：0.005～0.2%、Ca：0.005～0.2%、Sr：0.005～0.2%の1種以上を含有する請求項1～7のいずれかに記載の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブ

レー

ジングシート

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】この発明は、自動車などの熱交換器のろう付けに使用される高強度高耐食性Al合金ブレー

【0002】

【従来の技術】一般に、自動車などに用いられているアルミニウム合金製の熱交換器は、その多くが真空ろう付やフッ化物等を用いたフラックスろう付により製造されている。これらのろう付では、JIS Z 3263に定められているように、BA4343、BA4045に代表されるAl-Si合金や、BA4004、BA4005に代表されるAl-Mg-Si系のろう材をAl合金製芯材にクラッドしたブレー

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年の材料の薄肉化要求に伴って、高強度化の要求が高まっており、材料強度を高めるために犠牲材中に、Mg、Si等の元素を添加して、さらに芯材に拡散させる方法が提案されている。しかし、これらの元素の含有量が多くなると、芯材および犠牲陽極材の強度は向上するものの、犠牲材やろう材からのMgおよびSiの拡散流入により、芯材の融点（固相線温度）が低下し、上述したようなろう付温度では芯材の局部溶解や座屈が生じるという問題がある。これに対処するために、ろう付温度の低いろう材を使用することも考えられるが、このようなろう材は、Cuを多く含んでおり（数wt%程度）、自動車用熱交換器などのように苛酷な腐食環境下で使用される材料としては、非常に耐食性に劣るため、使用に耐えられないものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような観点から、きわめて高い強度を有し、かつろう付が可能で、さらに非常に耐食性に優れたブレー

30 ジングシートを開発すべく検討を重ねた。その結果、

(1)芯材には、基本的にMn、Si、Cu等を含有し、強度に優れた合金を用いる。

(2)犠牲陽極皮材には、基本的にMgを多く添加し、耐食性を向上させるとともに芯材に拡散させて強度を向上させる。

(3)ろう材には基本的にSiを5～15%含み、CuおよびZnを適正量含む合金を用いることにより固相線を適度に下げ、耐食性を大幅に向上させる。

これら構成を基に、各種成分を規制することにより、上記開発目的を達成できることを見だし、本発明をするに至った。

【0005】すなわち、本願発明の熱交換器用高強度高耐食性アルミニウム合金ブレー

それぞれ組成を限定する芯材の片面に犠牲陽極皮材をクラッドし、他の片面にろう材をクラッドしたことを特徴とする。芯材は、重量%で、Mn : 0.5~1.5%、Si : 0.5~1.5%、Cu : 0.3~0.8%を含有し、さらに所望により、Mg : 0.05~3%、Zr : 0.05~0.25%、Cr : 0.05~0.25%、Ti : 0.05~0.25%、V : 0.05~0.25%の1種以上を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる。

【0006】犠牲陽極皮材は、重量%で、Mg : 1~5%を含有し、所望により、Mn : 0.2~1.5%、Si : 0.2~1.5%の1種または2種、又は/及び、In : 0.005~0.05%、Sn : 0.05~0.2%、Pb : 0.005~0.2%、Ga : 0.005~0.2%の1種以上を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなる。

【0007】ろう材は、重量%で、Si : 5~15%、Cu : 0.1~1%、Zn : 0.5~8%を含有し、所望により、Mg : 0.2~2%、又は/及び、Bi : 0.01~0.2%、Be : 0.0002~0.0015%の1種または2種、又は/及び、In : 0.005~0.1%、Sn : 0.05~0.2%、Pb : 0.005~0.2%、Ga : 0.005~0.2%の1種以上、又は/及び、Na : 0.005~0.2%、K : 0.005~0.2%、Ca : 0.005~0.2%、Sr : 0.005~0.2%の1種以上を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる。

【0008】

Mg : 0.05~3%、Zr : 0.05~0.25%
Cr : 0.05~0.25%、Ti : 0.05~0.25%
V : 0.05~0.25%

Mg は、Si との共存下でMg₂Siとして析出し、Cr、Zr、Vは、Alと化合物を形成して強度を向上させる。また、Tiは耐食性を向上させるので、これらを選択的に1種以上添加する。これらが下限未満であると、それぞれの効果が不十分であり、また、上限を超えると、Mgでは耐食性の低下、その他の元素では加工性が低下するので、上記範囲とする。

【0011】(犠牲陽極皮材)

Mg : 1~5%

Mg は、犠牲陽極皮材の耐食性および強度を向上させるとともに、芯材に拡散して芯材の強度を向上させる。1%

In : 0.005~0.05%、Sn : 0.05~0.2%
Pb : 0.005~0.2%、Ga : 0.005~0.2%

これら元素は、電位を卑にして犠牲陽極性を向上させる。それぞれ下限未満では作用が不十分であり、上限を超えると、自己腐食が激しくなるので上記範囲とする。

【0012】(ろう材)

Si : 5~15%

Si は、Alの液相線温度を低くし、溶融時の流動性を

*【作用】すなわち、本願発明のブレージングシートによれば、ろう材の融点を適度に下げることができ、融点が低い高強度の芯材および犠牲陽極皮材のろう付を良好に行うことができる。しかも、ブレージングシートはCuとZnとの適正量の組合わせにより、従来材と比べても非常に優れた耐食性を有しており、腐食環境の厳しい用途での使用に非常に好適である。次に、本願発明のブレージングシートの成分限定理由を説明する。

【0009】(芯材)

Mn : 0.5~1.5%

Mn は、Al-Mn系、Al-Mn-Si系化合物として析出して耐孔食性を向上させるとともに強度を向上させる。Mnの含有量が0.5%未満であると、その効果は不十分であり、一方、1.5%を超えると加工性が低下するので上記範囲とする。

Si : 0.5~1.5%

Al-Mn-Si系化合物として析出し、また素地中に固溶して強度を向上させる。0.5%未満であると、強度の向上が不十分であり、また、1.5%を超えると耐食性を低下させるので上記範囲とする。

Cu : 0.3~0.8%

素地中に固溶して強度を向上させるとともに、電位を貴にして耐孔食性を向上させる。0.3%未満では上記効果は十分に得られず、また0.8%を超えると貴になりすぎて、周辺の部材の耐食性を低下させるので上記範囲とする。

【0010】

*

※未満であると、その作用は不十分であり、5%を超えると、耐食性が低下するので、上記範囲とする。

Mn : 0.2~1.5%、Si : 0.2~1.5%

Mn は、熱水中で表面に水和酸化皮膜が生成するのを防止し、電位が上昇するのを防止する。下限未満ではその作用が不十分であり、上限を超えると素地への固溶量が増えかえって電位が上昇するので上記範囲とする。Si は、Mgとともにろう付時に芯材に拡散して、Mg₂Siとして析出し、犠牲陽極皮材および芯材の強度を向上させる。

40

高めるために添加される。ただし、Si含有量が5%未満であると、ろう材の液相線温度が高すぎ、溶融時の流動性が低くなる。また15%を超えると、共晶点を超えることにより、Si量の増加にともない液相線温度が上昇し、Si量が不足する場合と同様に流動性が低下するので上記範囲とする。また、同様の理由で7~11%と

するのが望ましい。

$Cu : 0.1 \sim 1\%$

Cu は、Al-Si 合金の固相線温度を低下させるために添加する。0.1%未満の含有量ではその効果は不十分であり、自己腐食速度も大きくなりすぎる。また、1%を超えたらろう材の耐孔食性が低下するとともに電位が貴になり、ろう付品の耐食性を損なうので上記範囲とする。

$Zn : 0.5 \sim 8\%$

Zn は、Cu とともに、ろう材の固相線温度を低下させるために添加する。また、Zn はろう材自身の腐食形態を全面腐食形態にするとともに、電位を卑側にし一層耐食性を向上させる。しかも、電位を卑にするZn と、電位を貴にするCu との適切な組み合わせによってバランスがとられ、ろう材自身および周りの部材の耐食性が著しく向上する。また、犠牲材から拡散してきたMg と芯*

$Bi : 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Be : 0.0002 \sim 0.0015\%$

それぞれ、真空ろう付においてろうの流動性や充填性を良好にしてろう付性を向上させるので、Mg を含有させらるろう材において選択的に添加する。それぞれ下限未満※20

$In : 0.005 \sim 0.1\%$ 、 $Sn : 0.05 \sim 0.2\%$

$Pb : 0.005 \sim 0.2\%$ 、 $Ga : 0.005 \sim 0.2\%$

それぞれろう材の電位を卑にし、犠牲陽極性を付与してろう付品の耐食性を向上させる。それぞれの含有量が下★

$Na : 0.005 \sim 0.2\%$ 、 $K : 0.005 \sim 0.2\%$

$Ca : 0.005 \sim 0.2\%$ 、 $Sr : 0.005 \sim 0.2\%$

それぞれ、組織を微細化して流動性を良好にし、ろう付性を向上させるために選択的に1種以上添加する。それぞれ下限未満では効果が不十分であり、上限を超えてもより一層の効果は望めないの以上記範囲とする。

【0015】

【実施例】表1に示す組成の芯材の片面に、表2に示す犠牲陽極皮材、他面に表3に示すろう材をそれぞれ10%の厚さでクラッドして、板厚0.5mmのブレーシングシートを得た。このブレーシングシート1(50mm×25mm)をそれぞれ、図1に示すように板厚2mmのJIS A 3003合金板2上に垂直に立て、その当接部の一端に直径2mmのSUS 304線3を配置して、ブレーシングシート1を僅かに傾斜させた状態で、合金板2とT字型に組み付けた。

【0016】そして、ろう材中にMgを含有しないブレーシングシートについては、フッ化物系フラックスを塗布してN₂雰囲気中、ろう材中にMgを含有するブレーシングシートについては10⁻⁴ torrの真空中で、それぞれ所定の温度で5分間保持するろう付を行って、ブ

*材内でMgZn₂として析出し、強度を一層向上させる効果もある。ただし、Znの含有量が0.5%未満であると、上記作用が不十分であり、またろう材の耐孔食性が低下する。さらにろう材の電位が貴になるので周りの部材の耐食性が低下し、腐食が進行する。一方、8%を超えると、ろう材の自己腐食が大きくなりすぎるの以上記範囲とする。同様の理由で、3~6%とするのが望ましい。

【0013】 $Mg : 0.2 \sim 2\%$

Mgは、真空ろう付の際、材料から炉中に蒸発し、炉中の酸化性ガスと反応して材料の酸化を防止し、ろう付性を向上させるので、真空ろう付の場合に添加する。0.2%未満では上記効果が不十分であり、2%を超えると一層の効果は望めないのみならず、炉の汚染が著しくなるの以上記範囲とする。

※では、上記効果が不十分であり、また上限を超えると、芯材に侵食するので上記範囲とする。

【0014】

★下限未満であると、その効果が不十分であり、また上限を超えると、自己腐食が激しくなるの以上記範囲とする。

レーシングシート1と合金板2との隙間におけるろう4の充填長さを測定することによりろう付性を評価した。なお、加熱温度は各ろう材の固相線と液相線との間の温度とした。また、各ブレーシングシートは、発明材および比較材No. 11について575℃、比較材No. 10について600℃で5分間の加熱を行った後、強度測定を行い、さらにろう材面は1000時間の塩水噴霧試験、犠牲材面は1ppmのCu²⁺イオンを添加した水道中で2週間の浸漬試験(40℃)に供して孔食深さを測定した。

【0017】これらの測定結果は表4に示した。表から明らかなように発明材は、ろう付性に優れており、さらに耐食性は非常に優れている。なお、比較材No. 9は、ろう付温度が低すぎてろうが溶解せず、また、比較材No. 10は、芯材が局部的に溶解したためろうが芯材中に侵食し、ろう付不良となった。またろう侵食部では耐食性が著しく低下した。

【0018】

【表1】

No.	芯材用 Al 合金 (重量%)							
	Mn	Si	Cu	Mg	Zr	Cr	Ti	V
1	1.39	0.58	0.33	2.19	—	—	—	—
2	0.92	1.02	0.60	—	0.19	0.11	0.07	—
3	0.66	1.39	0.75	0.45	0.09	0.20	0.21	0.14

【0019】

10【表2】

No.	犠牲陽極皮材組成 (重量%)						
	Mg	Mn	Si	In	Sn	Pb	Ga
発 明 材	A	1.08	—	—	—	—	—
	B	2.15	—	1.44	—	—	—
	C	3.00	0.25	—	—	—	—
	D	4.08	1.39	0.25	—	—	—
	E	4.90	—	—	—	—	—
	F	3.15	—	0.90	0.035	—	—
	G	3.11	1.05	—	0.170	0.13	—
	H	2.77	0.92	1.11	0.012	0.07	0.12
比 較 材	I	0.95	0.15	—	—	—	—
	J	5.12	1.03	—	—	—	—

【0020】

30【表3】

No.	ろう材組成(重量%)											
	Si	Cu	Zn	Mg	Bi	Bc	In	Sn	Pb	Ca	Na	K
a	7.3	0.12	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b	8.6	0.39	2.15	-	-	-	0.041	-	0.121	-	-	-
c	9.4	0.75	4.87	-	-	-	-	-	-	-	0.007	-
d	10.7	1.00	7.27	-	-	-	0.007	0.151	-	0.006	0.141	0.090
e	10.0	0.51	3.33	1.29	-	-	-	-	-	-	-	-
f	10.1	0.39	4.22	0.29	0.17	0.0014	-	0.121	-	-	-	-
g	10.3	0.60	5.00	1.97	0.03	0.0002	-	-	0.008	-	-	-
h	9.9	0.55	5.97	1.40	0.11	0.0010	0.033	-	0.145	0.088	0.077	0.069
i	10.4	4.11	*0.02	*0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
j	10.2	*0.01	*0.02	*0.01	-	-	-	-	-	-	-	-

発明材

比較材

*印：不純物成分として含有

【表4】

ブレージングシート No.	ろう材	芯材	犠牲陽 極皮材	ろう付 温度 (℃)	ろう充填 長さ(mm)	強度 (MPa)	ろう材の 最大孔食深さ (μ m)	犠牲材の 最大孔食深さ (μ m)
発 明 材	1	A	1	h	575	40	247	71
	2	B	2	g	"	41	235	57
	3	C	3	f	"	47	238	70
	4	D	1	e	"	46	261	54
	5	E	2	d	"	40	255	72
	6	F	3	c	"	41	249	55
	7	G	1	b	"	44	260	53
	8	H	2	a	"	47	210	54
比 較 材	9	J	1	i	575	0	-	-
	10	J	1	j	600	5	276	407
	11	I	1	i	575	40	180	422

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本願発明の熱交換器用高強度高耐食性Al合金ブレージングシートによれば、高強度の芯材の片面に、基本的にMgを多く含有する犠牲陽極皮材をクラッドし、他面に、適正量のSi、Cu、ZnまたはMgを基本成分とするろう材をクラッドしたので、融点が適度に下がり、高強度のAl合金においても、局部溶解などが生じることなく良好に接合で

きる。しかもブレージングシートは耐食性に非常に優れており、厳しい腐食環境の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、この発明の実施例におけるブレージングシートのろう付特性試験を示す正面図である。

【符号の説明】

- 1 ブレージングシート 2 Al合金板
4 ろう

【図1】

